

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54052182
PUBLICATION DATE : 24-04-79

APPLICATION DATE : 03-10-77
APPLICATION NUMBER : 52118932

APPLICANT : HITACHI CABLE LTD;

INVENTOR : KASHIWAZAKI SHIGERU;

INT.CL. : B29C 27/10 B32B 15/08 C08L 51/06

TITLE : PRODUCTION OF LAMINATED COMPOSITE MATERIAL FROM CLOSSLINKED
POLYOLEFIN AND METAL

ABSTRACT : PURPOSE: A sheet of silane-grafted polyolefin is firmly adhered to a metal material and brought into contact with water in the presence of a silanol condensation catalyst to produce inexpensively title composite material by simplified procedures.

CONSTITUTION: A silane-grafted polyolefin prepared by mixing a polyolefin with a silane compound, a radical initiator and a silanol condensation catalyst and reacting them with heat is adhered to a metal material continuously or after the composition is made into sheets. Then resulting laminates are brought into contact with water to effect crosslinking of the polyolefin and adhesion to the metal material

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑫公開特許公報(A)

昭54—52182

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)4月24日
 B 29 C 27/10 25(5) L 22 7224—4 F
 B 32 B 15/08 25(1) C 111.23 6681—4 F 発明の数 1
 C 08 L 51/06 25(9) A 3 7016—4 J 審査請求 未請求

(全 2 頁)

⑭架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の製造方法

⑮特 願 昭52—118932

⑯出 願 昭52(1977)10月3日

⑰発 明 者 川和田七郎

日立市日高町4丁目85番地 日
立電線加工株式会社内

同 佐藤政勝

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

⑱発 明 者 塙勝利

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

同

柏崎茂

日立市日高町5丁目1番地 日
立電線株式会社研究所内

⑲出 願 人 日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1
番2号

⑳代 理 人 弁理士 佐藤不二雄

明 細 書

発明の名称 架橋ポリオレフィンと金属との接着
複合体の製造方法

特許請求の範囲

1. ポリオレフィンにシラン化合物およびラジカル発生剤を加え、加熱反応させシラングラフトポリオレフィンとし、これを連続して或は一旦シート状に成型したものを金属体に密着させた後、シロキサン縮合触媒の存在下において水分に接触させ、ポリオレフィンの架橋および金属との接着を行わしめることを特徴とする架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の製造方法。
2. 前記金属体が金属管であり、前記シラングラフトポリオレフィンは、この金属管の外周に押出被覆されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
3. 前記金属体が金属板であり、前記シラングラフトポリオレフィンは、この金属板の表面に接層されることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体の製造方法に関するものである。

ポリオレフィンおよび架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体は管、板、棒状体などとして工業的に広範な応用が考えられるが、ポリオレフィンおよび架橋ポリオレフィンは金属との接着性が悪いため、あらかじめ金属表面に他の粘着剤または接着剤を施さなければならず、製造工程が複雑である。

また特に架橋ポリオレフィンと金属との複合体においてはポリオレフィンの架橋に大規模な製造設備を必要とするため現在ほとんど工業化されていないのが現状である。

本発明の目的は前記した従来技術の欠点を解決し簡略化された製造工程でしかも安価に架橋ポリオレフィンと金属との接着複合体を提供することにある。

本発明で用いるポリオレフィンとは、オレフィンポリマー又はオレフィンを含むコポリマーであり、

ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸又はそのエステルとの共重合体、エチレン-プロピレン-（又はジエンモノマ）共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、ハロゲン化ポリオレフィンあるいはそれらに塩ビモノマをグラフト重合させたものなどを含むものである。

また、シラン化合物は、加水分解可能な有機基、たとえばメトキシ基、エトキシ基、およびブトキシ基等のアルコキシ基を含み、かつ有機重合体中に発生した遊離ラジカル部位と反応性である脂肪族的に不飽和な炭化水素基またはハイドロカーボンオキシ基を有する化合物が好適であり、その代表例としてビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン等があげられる。

また、ラジカル発生剤としては、ジクミルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、2・5-ジメチル-2・5-ジ（第3ブチルペルオキシ）ヘキサン-3などの有機過酸化物およびアゾビスイソブ

オキサイド0.25重量部、ジブチル錫ジウラレート0.05重量部、ポリ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン0.1重量部を加え、ヘンシェルミキサーにより70℃で5分間攪拌含浸した後、150m/m押出機により押出温度220℃でグラフト反応を行わしめるとともに外径10mmの銅管に被覆した。これを80℃、95%RHで24時間水分に触れさせ架橋および接層させた。

被覆材料のゲル分率は75%であつた。

また被覆材料と銅管との剥離強さは7.0Kg/10mm巾であつた。

実施例2

密度0.950g/cm³、溶融指数3.0g/10³を有する高密度ポリエチレン100重量部に、ビニルトリエトキシシラン2.5重量部、ジキユミルパーオキサイド0.25重量部、チオジエチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ）ヒドロキシナメート0.2重量部を加え、リボンブレンダにより50℃で8時間攪拌含浸した後、40m/m押出機にて240℃でグラフト反応を行わしめた。

チロニトニルおよびジメチルアゾイソブチレート等のアゾ化合物をあげることができる。

更に、シロキサン縮合触媒としてはジブチル錫ジウラレート、ジブチル錫ジオクタエート、ナフテン酸鉛などの他にエチルアミン、ジブチルアミンおよびヘキシンアミン等の有機塩基があげられる。

なおシロキサン縮合触媒は、シラン化合物、ラジカル発生剤とともに初めに加えることもでき、また、マスターバッチ方式で成形時に加えることもできる。さらには金属表面に塗布してもよい。

さらに、本発明の架橋ポリオレフィンには本発明の効果を阻害しないような酸化防止剤、金属腐蝕抑制剤、紫外線吸収剤、着色剤など種々の配合剤を使用してもよい。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例1

密度0.922g/cm³、溶融指数1.0g/10³を有する低密度ポリエチレン100重量部に、ビニルトリメトキシシラン2.5重量部、ジキユミルパー

得られたシラングラフトポリエチレンを1mm厚さのシートにし、厚さ0.15mmの銅板を重ねホットプレスにより180℃、100Kg/cm²で10分間密着させた。

それを0.5%のジブチル錫ジウラレート-水エマルジョン液中に80℃で24時間浸し架橋および接層させた。

ゲル分率は75%であり、剥離強さは5Kg/10mm巾であつた。

試験方法

ゲル分率

キシレン中110℃で24時間抽出した後抽出前後の重量から算出した。

剥離強さ

巾10mm、長さ150mmの試料につきショツパー形引張試験機にて測定した。

以上のように本発明は簡略化された製造工程でしかも経済的に架橋ポリオレフィンと金属との接層複合体を提供するものであり、その工業的価値は大きい。